

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-302469

(43)Date of publication of application : 28.10.1994

(51)Int.Cl.

H01G 4/30
H01G 1/015
H01G 4/12

(21)Application number : 05-084614

(22)Date of filing : 12.04.1993

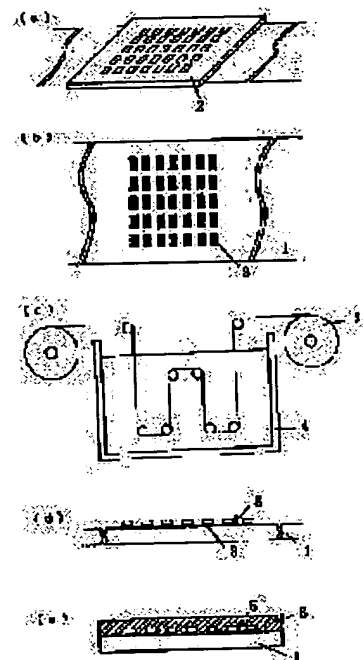
(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(72)Inventor : ISHIKAWA MARIKO
KATO JUNICHI
NAGAI ATSUO
SUZUKI TOSHIYUKI

(54) FORMATION METHOD OF INTERNAL ELECTRODE FOR MULTILAYER CERAMIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a thin-film electrode at good yield in the formation method of an internal electrode for a multilayer ceramic capacitor.

CONSTITUTION: A film 1 is covered with a mask 2 on which patterns for internal electrodes have been formed, a metal thin film 3 in 0.1 μ m is formed to be a prescribed pattern shape by a thin-film formation method by a vacuum system, an electroless plating operation is executed to the metal thin film 3 up to a desired thickness, and the internal electrodes 5 are formed. In addition, a ceramic dielectric layer 6 is formed on the film 1 in which the internal electrodes 5 have been formed. Alternatively, the ceramic dielectric layer 6 is formed on a carrier film, and the internal electrodes 5 are transferred to it, and a ceramic green sheet is manufactured and laminated. In this manner, a large-capacity multilayer ceramic capacitor can be manufactured easily.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The internal electrode formation approach of the stacked type ceramic condenser characterized by forming the metallic foil which is equipped with the process which forms 0.1-micrometer or more metal thin film 0.3 micrometers or less, and the process which performs electroless deposition to predetermined thickness after that, and serves as an internal electrode the shape of a predetermined pattern by the thin film forming method on an organic film in the approach of forming the internal electrode of a stacked type ceramic condenser.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the formation approach of the internal electrode of a stacked type ceramic condenser.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, the request of the miniaturization to a laminating chip capacitor and large-capacity-izing is increasing increasingly with the miniaturization of electronic equipment, and high-performance-izing.

[0003] Conventionally, the stacked type ceramic condenser is manufactured through the following processes.

[0004] First, the ceramic green sheet fabricated in the shape of a sheet by the doctor blade etc. is prepared, and on it, the paste of the metal used as an internal electrode, for example, palladium, silver-palladium, nickel, etc. has a pattern predetermined by the thickness of 1.0-several micrometers by screen-stencil, and is formed. Usually, on a ceramic green sheet, the part from which it has the intention of a ceramic green sheet being cut later and obtaining two or more stacked type ceramic condensers, therefore it serves as an internal electrode is distributed over two or more parts, and is formed.

[0005] Next, the laminating of the ceramic green sheet which formed the internal electrode as mentioned above is carried out, and after being stuck by pressure by pressing, it is cut so that the chip for each stacked type ceramic condenser may be obtained. Then, the above-mentioned chip is calcinated, the metal paste used as an external electrode is applied to the predetermined field of the front face of a chip, and a stacked type ceramic condenser is completed by calcinating this.

[0006] The internal electrode formation approach with a thickness of 0.1-1.0 micrometers by the thin film forming method is examined from the request to large capacity and high lamination as current and a pattern formation method of an internal electrode. As a pattern formation method of the internal electrode in the thin film forming method, only etching and a predetermined part are pressed or masking etc. is used (for example, refer to JP,64-42809,A).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is effective to carry out lamination of the above-mentioned ceramic green sheet for a stacked type ceramic condenser as a means on a miniaturization and the method of construction for large-capacity-izing, and to shorten distance between internal electrodes generally, or to carry out as many laminatings of the above-mentioned ceramic green sheet as possible within a convention dimension. However, when a metal paste is used for an internal electrode, since internal electrode thickness is large, big heights will exist on a ceramic green sheet. Therefore, when carrying out the laminating of the ceramic green sheet and sticking it by pressure, sufficient pressure for the part in which the internal electrode is not formed is not applied, but in being especially a mass article, since the laminating of many ceramic green sheets will be carried out, the adhesive property between sheets falls, and there is a trouble that a crack will occur, after chip baking.

[0008] Moreover, when using the thin film forming method for the internal electrode forming method, generally a thin film is formed not on a ceramic green sheet but on an organic film, it is imprinted on a ceramic green sheet, or the approach of forming a direct ceramic green sheet on the organic film with which the thin film electrode was formed is adopted, and the thin film forming method can be divided roughly into two kinds such as what is depended on vacuum systems, such as vacuum evaporatio and a spatter, and the thing to depend on electroless deposition. And in the case of the thin film forming method by the vacuum system, there is an advantage which can do patterning easily, but since big internal stress exists in a thin film, there are deformation of an organic film and a problem that the handling of the vacuum evaporatio film is inconvenient, with the exfoliation from an organic film further. Since deformation of an organic film also has little internal stress in a

thin film small in the case of electroless deposition, but the whole plated object is generally immersed in each processing liquid on the other hand, In case a metallic foil deposits on the organic whole film which is a plated object and an internal electrode pattern is formed, in order to perform etching and to add the process of resist spreading, etching, and resist removal, The part which ingredient cost becomes expensive and serves as an internal electrode at an etching process also has the problem of receiving the damage by corrosion.

[0009] Then, this invention creates an internal electrode efficiently in view of the technical problem of the manufacturing technology of the above-mentioned conventional internal electrode, and it aims at offering the formation approach of the internal electrode of a stacked type ceramic condenser that a mass laminating ceramic condenser can be easily manufactured with the sufficient yield.

[0010]

[Means for Solving the Problem] This invention is the approach of covering an organic film with the mask of the shape of a predetermined pattern used as an internal electrode, forming 0.1-micrometer or more metal thin film 0.3 micrometers or less in a predetermined configuration by the thin film forming method by vacuum systems, such as vacuum evaporation and a sputter, performing electroless deposition to desired thickness after that, and forming an internal electrode.

[0011]

[Function] In this invention, since a metallic foil is used for an internal electrode, the heights by the internal electrode of a ceramic green sheet front face decrease sharply and a pressure joins the whole sheet at the time of sheet sticking by pressure, the adhesive property between sheets improves. Consequently, the laminating of more ceramic green sheets can be carried out. Furthermore, an organic film is beforehand covered with the mask of the predetermined pattern used as an internal electrode. The metal thin film by which patterning was carried out by the thin film forming method by the vacuum system is formed. then, from performing electroless deposition to desired thickness and forming an internal electrode Since electroless deposition liquid acts only on the part in which the vacuum evaporation film was formed beforehand in case it excels in handling nature and is immersed in an electroless deposition bath, since the internal stress in a thin film is small, an etching process becomes unnecessary and the damage by the corrosion of an internal electrode can be stopped. From the above thing, this invention makes it possible to manufacture a thin film electrode easily, and the demand of the miniaturization of a stacked type ceramic condenser and large-capacity-izing can be filled easily, and it can manufacture it with the sufficient yield.

[0012]

[Example] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the example of this invention.

[0013] (Example 1) Drawing 1 shows the method of producing a ceramic green sheet the internal electrode forming method and internal electrode to the organic film top concerning the 1st example of this invention were embedded. Here, as for the internal electrode by the metallic foil in which the mask with which the predetermined pattern with which 1 becomes an organic film and 2 becomes an internal electrode was formed, the metal thin film in which 3 was formed by the thin film forming method by the vacuum system, and 4 were formed in of the electroless deposition bath, and 5 was formed of a vacuum system and electroless deposition, and 6, a ceramic dielectric layer is shown.

[0014] First, as shown in drawing 1 (a), the organic film 1 was covered with the mask 2, and as shown in drawing 1 (b), the 0.1-micrometer nickel thin film 3 was formed in the shape of [of an internal electrode] a pattern by vacuum evaporation. Next, as shown in drawing 1 (c), the organic film with which the nickel foil 5 by vacuum evaporation and electroless deposition was formed in the shape of a pattern of the internal electrode which forms the carry out time amount immersion and according to electroless deposition to vacuum evaporation film top nickel foil with which the thickness of arbitration is obtained on condition that predetermined in this organic film 1 by the electroless-nickel-plating bath 4 using the reducing agent of a hydrazine or a boron system, and is shown at drawing 1 (d) was obtained.

[0015] The dielectric powder 120 weight section which uses barium titanate as a principal component, the polyvinyl-butylal-resin 30 weight section, the butyl carbitol 150 weight section, and the dioctyl-phthalate 4 weight section were blended separately, it kneaded with the ball mill for 20 hours, and the slurry for ceramic dielectric layers was produced, and using this slurry, by the reverse roll method, the ceramic dielectric layer 6 was formed on the organic film 1 manufactured as mentioned above, and was cut in desired magnitude. Thus, the sectional view of the obtained ceramic green sheet is shown in drawing 1 (e). However, the thickness direction is exaggerated by a diagram.

[0016] Then, two or more ceramic green sheets with which this internal electrode was embedded were prepared, and the laminating was performed by the imprint approach using equipment as shown in drawing 2 . That is, it arranges by turning up the organic film 1 side of the ceramic green sheet with which the internal electrode 5 was embedded on the base 7 which consists of a raw ceramic first, and from the upper part, it pressurizes with metal

mold 8 and an internal electrode 5 and the ceramic dielectric layer 6 are imprinted to coincidence. In addition, the imprint at this time is in the condition which heated metal mold 8 at 50–120 degrees C at the heater 90, and is performed by pressurizing 50–200kg/cm². If the ** form processing layer which consists of melamine system resin or epoxy system resin is beforehand formed on the organic film 1 on the occasion of the imprint process, the detachability of the ceramic green sheet at the time of an imprint will improve.

[0017] Henceforth, after imprinting the ceramic green sheet with which the internal electrode of thickness comparable as the raw ceramic base 7 is not embedded after repeating an imprint to the number of laminatings of a request of a ceramic green sheet with the same procedure and cutting with a desired dimension, it calcinated at 1300 degrees C. The internal electrode thickness of 0.3–1.0 micrometers and 2–8 micrometers of ceramic dielectric bed depths are produced by this approach, it produces a 1.6x1.6x3.2mm chip with 150 layers of laminating numbers, and (Table 1) shows the crack occurrences of a sintered compact as compared with a conventional method.

[0018]

[Table 1]

(サンプル数 1 0 0 0 個に対するクラック発生率)

単位：%

誘電体厚	2 μ m		4 μ m		6 μ m		8 μ m	
	内部電極厚	本発明	従来法	本発明	従来法	本発明	従来法	本発明
0. 1 μ m	0.1	12.0	0.0	8.6	0.0	6.2	0.0	5.0
0. 3 μ m	0.2	30.5	0.3	29.2	0.0	25.1	0.0	20.7
0. 5 μ m	0.5	99.0	0.5	82.9	0.1	76.3	0.2	50.2
0. 7 μ m	1.4	100.0	1.0	100.0	0.9	80.4	0.6	28.4
1. 0 μ m	36.5	100.0	35.9	100.0	15.7	100.0	9.3	10.4

[0019] The laminating of 150 or more layers is possible for this approach in the range with an internal electrode thickness [of 0.3–1.0 micrometers], and a ceramic dielectric thickness of 2–8 micrometers, and it turns out that it is effective in high lamination of a stacked type ceramic condenser compared with a conventional method so that clearly also from (Table 1).

[0020] (Example 2) Although the formation approach of the 2nd example resembles the 1st example A different point does not prepare an internal electrode and a ceramic dielectric layer on the same organic film. Form a ceramic dielectric layer on a carrier film, and form an internal electrode on an organic film by one side by an example, the previous thin film forming method according to a vacuum system similarly, and previous electroless deposition, and this is imprinted in a previous ceramic dielectric layer. It is in obtaining the ceramic green sheet with which the internal electrode was imprinted. Since the film with which an internal electrode is formed, and the film with which a ceramic dielectric layer is formed are another in the case of this example, in case a ** form processing layer is prepared, the ** form processing agent according to each can be used, the detachability of the film at the time of an imprint process improves, and the imprint of a ceramic green sheet becomes easy. Furthermore, in case an internal electrode is imprinted in a ceramic dielectric layer, if the glue line which consists of phenol system resin, ketone system resin, or butyral system resin is formed on the organic film in

which the ceramic dielectric layer or the internal electrode was formed, the adhesive property of an internal electrode and a ceramic dielectric layer will improve.

[0021] That is, drawing 3 shows the production approach of the ceramic green sheet concerning the 2nd example. In drawing 3, the number same about the same part as the part shown in drawing 1 is attached, and explanation is omitted about the process same also about a production process. In addition, 10 shows a carrier film.

[0022] First, like the 1st example, as shown in drawing 3 (a), the internal electrode 5 by the nickel thin film was formed on the organic film 1 at the shape of a pattern of an internal electrode, the slurry for ceramic dielectric layers was separately produced like the point example, and as shown in drawing 3 (b), the ceramic dielectric layer 6 was formed on the carrier film 10 **form-processed by silicon system resin. Heating superposition and metal mold 8 at 100-120 degrees C at a heater 9 so that the organic film 1 and the carrier film 10 may become outside about these, as shown in drawing 3 (c), after pressing by the pressure of 700kg/cm², the organic film 1 was removed and the ceramic green sheet with which the internal electrode 5 was imprinted on 50 - the ceramic dielectric layer 6 shown in drawing 3 (e) was produced. Furthermore, for the comparison, on the ceramic dielectric layer 6, the glue line which consists of butyral system resin was formed, it imprinted like the point, and the internal electrode and the ceramic green sheet which improved the adhesive property of a ceramic dielectric layer were created by screen-stencil. As a means to form a glue line, adhesives may be sprayed on a ceramic dielectric layer. Moreover, the same effectiveness was accepted even if it formed the glue line on the internal electrode.

[0023] The production process which results in completion of a chip from the laminating of a ceramic green sheet after it is the same as that of the 1st example.

[0024] According to **** 2 example, (Table 2) produces a 1.6x1.6x3.2mm chip with the internal electrode thickness of 0.5 micrometers, 4 micrometers of ceramic dielectric bed depths, and 150 layers of laminating numbers, and shows the crack occurrences of a sintered compact as compared with the thing in which the 1st example and glue line were formed.

[0025]

[Table 2]

(サンプル数 1 0 0 0 個に対するクラック発生率)

単位：%

実施例 2		実施例 1	従来法
接着層有	接着層無		
0.0	0.3	0.5	82.9

[0026] This invention is having prepared the ** form processing layer according to each in the organic film which forms an internal electrode, and the carrier film which forms a ceramic dielectric layer, and it turns out that the crack incidence rate by poor imprint decreases, and the effectiveness becomes high by preparing a glue line further so that clearly also from (Table 2).

[0027] In addition, in this invention, it is because trouble will arise for productivity in respect of a membrane formation rate if thicker [if it is thinner than 0.1 micrometers to have specified the thickness of the internal electrode formed by the thin film forming method by the vacuum system to 0.1 micrometers or more 0.3 micrometers or less, electroless deposition will become difficult, and] than 0.3 micrometers. Moreover, the thin film forming method is not limited to a vacuum system.

[0028] In addition, although this example showed the stacked type ceramic condenser which used nickel for the internal electrode and used barium titanate for the ceramic dielectric, it cannot be overemphasized that this invention is similarly applicable about the stacked type ceramic condenser which used copper for the stacked type ceramic condenser which uses as an internal electrode the metal in which electroless deposition, such as copper, palladium, silver, platinum, and gold, is possible, for example, an internal electrode, and used niobium magnesium **** for the ceramic dielectric.

[0029]

[Effect of the Invention] This invention can make the heights of a ceramic green sheet front face decrease sharply by producing an internal electrode by the thin film forming method so that clearly from the place

described above. Moreover, after forming the pattern of an internal electrode in an organic film, the exfoliation from deformation of an organic film and the organic film of a thin film electrode can be prevented because only a predetermined part forms an internal electrode by electroless deposition. Therefore, it becomes possible to manufacture the mass laminating ceramic condenser which needs high lamination and lamination with the easily and sufficient yield.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the production process Fig. of the ceramic green sheet in the 1st example of this invention.

[Drawing 2] It is laminating process drawing of the ceramic green sheet in this invention.

[Drawing 3] It is the production process Fig. of the ceramic green sheet in the 2nd example of this invention.

[Description of Notations]

1 Organic Film

2 Mask with which Pattern of Internal Electrode was Formed

3 Internal Electrode Formed by the Thin Film Forming Method by Vacuum System

4 Electroless Deposition Bath

5 Internal Electrode Which Consists of a Metallic Foil by Vacuum System and Electroless Deposition

6 Ceramic Dielectric Layer

7 Base Which Consists of a Raw Ceramic Layer

8 Metal Mold

9 Heater

10 Carrier Film

[Translation done.]

(51)Int.Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 4/30	3 1 1 D	9375-5E		
1/015		9174-5E		
4/12	3 6 4			

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-84614

(22)出願日 平成5年(1993)4月12日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 石川 真理子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 加藤 純一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 長井 淳夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 松田 正道

最終頁に続く

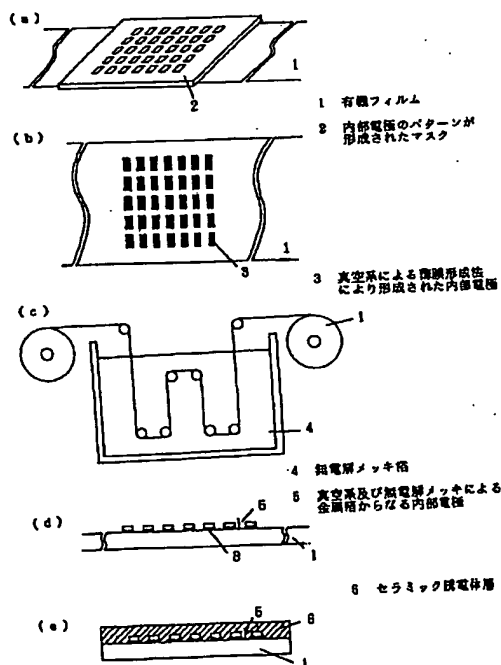
(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの内部電極形成方法

(57)【要約】

【目的】 積層セラミックコンデンサの内部電極形成方法において、薄膜電極を歩留まり良く形成することを目的とする。

【構成】 フィルム1を内部電極のパターンが形成されたマスク2で被い、所定のパターン状に真空系による薄膜形成法により0.1 μ mの金属薄膜3を形成し、その後、金属薄膜3に所望の厚みまで無電解メッキを行い、内部電極5を形成する。さらに、内部電極5が形成されたフィルム1上にセラミック誘電体層6を形成する、或いは、キャリアフィルム10上にセラミック誘電体層6を形成しておき、それに内部電極5を転写する事により、セラミックグリーンシートを作製し、積層を行う。

【効果】 大容量積層セラミックコンデンサを容易に製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層セラミックコンデンサの内部電極を形成する方法において、有機フィルム上に、薄膜形成法により、所定のパターン状に、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下の金属薄膜を形成する工程と、その後、所定の膜厚まで無電解メッキを行う工程とを備え、内部電極となる金属箔を形成することを特徴とする積層セラミックコンデンサの内部電極形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は積層セラミックコンデンサの内部電極の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近時、電子機器の小型化、高性能化とともなって積層チップコンデンサに対する小型化、大容量化の要望がますます増大している。

【0003】従来、積層セラミックコンデンサは、次のようなプロセスを経て製造されている。

【0004】まず、ドクターブレード等によりシート状に成形されたセラミックグリーンシートが準備され、その上に、内部電極となる金属、例えばパラジウム、銀-パラジウム、ニッケル等のペーストが、スクリーン印刷により $1.0\sim$ 数 μm の厚みで所定のパターンをもって形成される。通常、セラミックグリーンシートは、後で切断されて複数個の積層セラミックコンデンサを得ることが意図されており、従って、内部電極となる部分は、セラミックグリーンシート上において、複数個の箇所分布して形成される。

【0005】次に、上述のように内部電極を形成したセラミックグリーンシートが積層され、プレスすることにより圧着された後、個々の積層セラミックコンデンサの為のチップを得るように切断される。その後、上記のチップは焼成され、チップの表面の所定の領域に、外部電極となる金属ペーストが塗布され、これが焼成されることによって、積層セラミックコンデンサが完成される。

【0006】現在、内部電極のパターン形成法として、大容量、高積層化への要望から、薄膜形成法による、厚み $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ の内部電極形成方法が検討されている。薄膜形成法における内部電極のパターン形成法としては、エッチング、所定部分のみを押圧する、或いはマスキング等が用いられる（例えば特開昭64-42809号公報参照）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】一般に、積層セラミックコンデンサを小型化、大容量化するための工法上の手段として、上記のセラミックグリーンシートを薄層化し、内部電極間の距離を短くすることや、規定寸法内で上記のセラミックグリーンシートをできるだけ多く積層することが有効である。しかし、内部電極に金属ペーストを用いた場合、内部電極厚みが大きいセラミック

グリーンシート上に大きな凸部が存在することになる。したがって、セラミックグリーンシートを積層し、圧着する時に、内部電極が形成されていない部分に十分な圧力がかからず、特に大容量品の場合には、多くのセラミックグリーンシートを積層することになるのでシート間の接着性が低下し、チップ焼成後、クラックが発生してしまうといった問題点がある。

【0008】また、内部電極形成法に薄膜形成法を用いる場合、一般的にセラミックグリーンシート上ではなく有機フィルム上に薄膜を形成し、それをセラミックグリーンシート上に転写する、あるいは薄膜電極が形成された有機フィルム上に直接セラミックグリーンシートを形成する方法が採用され、その薄膜形成法は蒸着及びスパッターといった真空系によるものと、無電解メッキによるものの2種類に大別できる。そして、真空系による薄膜形成法の場合、パターニングが容易にできる利点があるが、薄膜中に大きな内部応力が存在するため、有機フィルムの変形、さらには有機フィルムからの剥離を伴い、蒸着膜の取扱いが不便という問題がある。一方、無電解メッキの場合、薄膜中の内部応力が小さく有機フィルムの変形も少ないが、一般に被メッキ物全体を各処理液に浸漬するため、被メッキ物である有機フィルム全体に金属箔が析出し、内部電極パターンを形成する際にエッチングが行われ、レジスト塗布、エッチング、レジスト除去の工程が加わるため、材料コストが高価になり、また、エッチング工程で内部電極となる部分も腐食によるダメージを受けるという問題がある。

【0009】そこで、本発明は上記従来の内部電極の製造技術の課題に鑑み、内部電極を効率よく作成し、大容量積層セラミックコンデンサを容易に歩留まり良く製造できる積層セラミックコンデンサの内部電極の形成方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機フィルムを内部電極となる所定のパターン状のマスクで被い、所定の形状に蒸着、スパッター等の真空系による薄膜形成法により $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下の金属薄膜を形成し、その後、所望の膜厚まで無電解メッキを行い、内部電極を形成する方法である。

【0011】

【作用】本発明において、内部電極に金属箔を用いることから、セラミックグリーンシート表面の内部電極による凸部は激減し、シート圧着時に、シート全体に圧力が加わるので、シート間の接着性が向上する。その結果、より多くのセラミックグリーンシートを積層することができる。さらに、予め有機フィルムを内部電極となる所定のパターンのマスクで被い、真空系による薄膜形成法によりパターニングされた金属薄膜を形成し、その後、所望の膜厚まで無電解メッキを行い内部電極を形成することから、薄膜中の内部応力が小さいため取扱い性に優

れ、且つ、無電解メッキ浴に浸漬する際、無電解メッキ液は予め蒸着膜が形成された部分のみに作用するので、エッチング工程が不要となり、内部電極の腐食によるダメージを抑えることができる。以上のことから本発明は、薄膜電極を容易に製造することを可能とし、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化の要求を容易に満たし、且つ、歩留まり良く製造することができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0013】（実施例1）図1は、本発明の第1の実施例にかかる有機フィルム上への内部電極形成法及び内部電極が埋め込まれたセラミックグリーンシートの作製法を示したものである。ここで、1は有機フィルム、2は内部電極となる所定のパターンが形成されたマスク、3は真空系による薄膜形成法により形成された金属薄膜、4は無電解メッキ浴、5は真空系及び無電解メッキにより形成された金属箔による内部電極、6はセラミック誘電体層を示す。

【0014】まず、図1（a）に示すように有機フィルム1をマスク2で被い、図1（b）に示したように、蒸着により内部電極のパターン状に0.1 μ mのニッケル薄膜3を形成した。次に、図1（c）に示すように、ヒドラジンあるいはホウ素系の還元剤を用いた無電解ニッケルメッキ浴4に、この有機フィルム1を所定の条件で任意の膜厚が得られる時間浸漬して蒸着膜の上に無電解メッキによるニッケル箔を形成し、図1（d）に示す内部電極のパターン状に蒸着及び無電解メッキによるニッケル箔5が形成された有機フィルムを得た。

【0015】別途、チタン酸バリウムを主成分とする誘電体粉末120重量部、ポリビニルブチラール樹脂30重量部、ブチルカルビトール150重量部、フタル酸ジ

オクチル4重量部を配合し、ボールミルで20時間混練して、セラミック誘電体層用スラリーを作製し、このスラリーを用いてリバースロール法でセラミック誘電体層6を、上記のようにして製造した有機フィルム1の上に形成し所望の大きさに切断した。このようにして得られたセラミックグリーンシートの断面図を図1（e）に示してある。但し、図では厚み方向が誇張されている。

【0016】その後、この内部電極が埋め込まれたセラミックグリーンシートを複数枚準備し、図2に示すような装置を利用して転写方法によって積層を行った。すなわち、先ず生セラミックからなるベース7上に内部電極5が埋め込まれたセラミックグリーンシートの有機フィルム1側を上にして配置し、上部より金型8で加圧し、内部電極5とセラミック誘電体層6を同時に転写する。なおこの時の転写は、金型8をヒーター90で50～120℃に加熱した状態で、50～200kg/cm²に加圧して行う。転写工程に際し、予め有機フィルム1上にメラミン系樹脂またはエポキシ系樹脂からなる離形処理層を形成しておくこと転写時のセラミックグリーンシートの剥離性が向上する。

【0017】以後、セラミックグリーンシートを同様の手順で所望の積層数まで転写を繰り返した後、生セラミックベース7と同程度の厚みの内部電極が埋め込まれていないセラミックグリーンシートを転写し、所望の寸法で切断した後、1300℃で焼成した。（表1）は本方法で内部電極厚み0.3～1.0 μ m、セラミック誘電体層厚み2～8 μ m、積層数150層で1.6×1.6×3.2mmのチップを作製し、焼結体のクラック発生数を従来法と比較して示したものである。

【0018】

【表1】

5
(サンプル数1000個に対するクラック発生率)

6
単位：%

誘電体厚	2 μm		4 μm		6 μm		8 μm	
	内部電極厚	本発明	従来法	本発明	従来法	本発明	従来法	本発明
0.1 μm	0.1	12.0	0.0	8.6	0.0	6.2	0.0	5.0
0.3 μm	0.2	30.5	0.3	29.2	0.0	25.1	0.0	20.7
0.5 μm	0.5	99.0	0.5	82.9	0.4	76.3	0.2	50.2
0.7 μm	1.4	100.0	1.0	100.0	0.9	80.4	0.6	28.4
1.0 μm	36.5	100.0	35.9	100.0	15.7	100.0	9.3	10.4

【0019】(表1)からも明らかなように本方法は、内部電極厚み0.3～1.0 μ m、セラミック誘電体厚み2～8 μ mの範囲で150層以上の積層が可能であり、従来法に比べると積層セラミックコンデンサの高積層化に有効であることが分かる。

【0020】(実施例2)第2の実施例の形成方法は、第1の実施例に似ているが、異なる点は、同一の有機フィルム上に内部電極及びセラミック誘電体層を設けず、キャリアフィルム上にセラミック誘電体層を形成し、一方で有機フィルム上に先の実施例と同様に真空系による薄膜形成法及び無電解メッキにより内部電極を形成し、これを先のセラミック誘電体層に転写して、内部電極が転写されたセラミックグリーンシートを得ることにある。本実施例の場合、内部電極が形成されるフィルムとセラミック誘電体層が形成されるフィルムが別であるため、離形処理層を設ける際にそれぞれに応じた離形処理剤が使用でき、転写工程時のフィルムの剥離性が向上し、セラミックグリーンシートの転写が容易となる。さらに、内部電極をセラミック誘電体層に転写する際、セラミック誘電体層、あるいは内部電極を形成した有機フィルム上に、フェノール系樹脂またはケトン系樹脂またはブチラール系樹脂からなる接着層を形成すると内部電極とセラミック誘電体層との接着性が向上する。

【0021】すなわち、図3は、その第2の実施例にかかるセラミックグリーンシートの作製方法を示すもので

ある。図3において、図1に示す部分と同一の部分については同一の番号を付し、製造工程についても同一の工程については説明を省略する。なお、10はキャリアフィルムを示す。

30 【0022】先ず、第1の実施例と同様に、図3(a)に示すように有機フィルム1上に内部電極のパターン状にニッケル薄膜による内部電極5を形成し、別途、先実施例と同様にセラミック誘電体層用スラリーを作製し、図3(b)に示すようにセラミック誘電体層6をシリコン系樹脂で離形処理されたキャリアフィルム10上に形成した。これらを図3(c)に示すように有機フィルム1及びキャリアフィルム10が外側になるように重ね合わせ、金型8をヒーター9で100～120℃に加熱しながら、50～700 kg/cm²の圧力で押圧した

40 後、有機フィルム1を除去し、図3(e)に示すセラミック誘電体層6上に内部電極5が転写されたセラミックグリーンシートを作製した。さらに比較のために、セラミック誘電体層6上にスクリーン印刷により、ブチラール系樹脂からなる接着層を形成し、先と同様に転写を行い、内部電極とセラミック誘電体層の接着性を向上したセラミックグリーンシートを作成した。接着層を形成する手段として、セラミック誘電体層上に接着剤を噴霧してもよい。また、接着層は内部電極上に形成しても同様の効果が認められた。

50 【0023】それ以降の、セラミックグリーンシートの

積層からチップの完成にいたる製造工程は第1の実施例と同様である。

【0024】(表2)は本第2実施例により、内部電極厚み $0.5\mu\text{m}$ 、セラミック誘電体層厚み $4\mu\text{m}$ 、積層数150層で $1.6\times 1.6\times 3.2\text{mm}$ のチップを作*

(サンプル数1000個に対するクラック発生率)

*製し、焼結体のクラック発生数を第1の実施例及び接着層を形成したものと比較して示したものである。

【0025】

【表2】

単位：%

実施例2		実施例1	従来法
接着層有	接着層無		
0.0	0.3	0.5	82.9

【0026】(表2)からも明らかなように本発明は、内部電極を形成する有機フィルムとセラミック誘電体層を形成するキャリアフィルムにそれぞれに応じた離形処理層を設けたことで、転写不良によるクラック発生率が減少し、さらに接着層を設けることでその効果が高くなることが分かる。

【0027】なお、本発明において、真空系による薄膜形成法により形成する内部電極の厚みを $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.3\mu\text{m}$ 以下に規定したのは、 $0.1\mu\text{m}$ より薄いと無電解メッキが困難となり、 $0.3\mu\text{m}$ より厚いと成膜速度の点で生産性に支障が生じるからである。また、薄膜形成法は、真空系に限定されない。

【0028】なお、本実施例では内部電極にニッケル、セラミック誘電体にチタン酸バリウムを用いた積層セラミックコンデンサについて示したが、本発明は、銅、パラジウム、銀、白金、及び金等無電解メッキが可能な金属を内部電極とする積層セラミックコンデンサ、例えば内部電極に銅、セラミック誘電体にニオブ・マグネシウム酸鉛を用いた積層セラミックコンデンサ等についても同様に適用できる事は言うまでもない。

【0029】

【発明の効果】以上述べたところから明らかなように、本発明は、内部電極を薄膜形成法により作製することで、セラミックグリーンシート表面の凸部を激減させることができる。また、有機フィルムに内部電極のバタ-

ンを形成した後、無電解メッキにより所定の部分のみ内部電極を形成することで、有機フィルムの変形及び薄膜電極の有機フィルムからの剥離を防ぐことができる。よって、高積層化、薄層化を必要とする大容量積層セラミックコンデンサを容易に且つ歩留まり良く製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例におけるセラミックグリーンシートの製造工程図である。

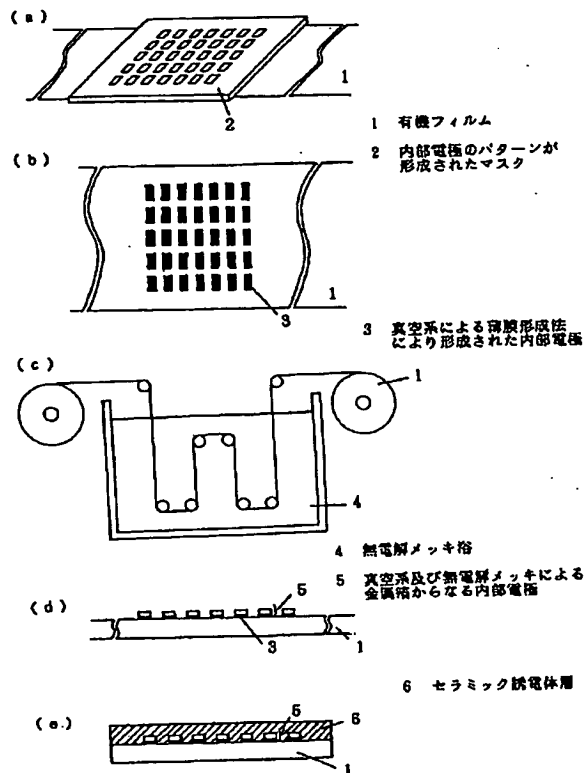
【図2】本発明におけるセラミックグリーンシートの積層工程図である。

【図3】本発明の第2の実施例におけるセラミックグリーンシートの製造工程図である。

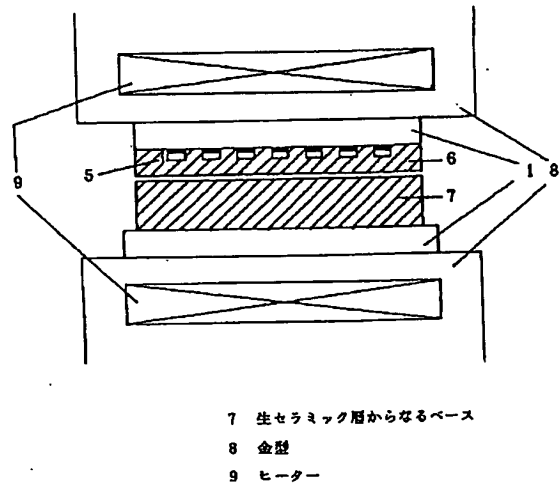
【符号の説明】

- 1 有機フィルム
- 2 内部電極のパターンが形成されたマスク
- 3 真空系による薄膜形成法により形成された内部電極
- 4 無電解メッキ浴
- 5 真空系及び無電解メッキによる金属箔からなる内部電極
- 6 セラミック誘電体層
- 7 生セラミック層からなるベース
- 8 金型
- 9 ヒーター
- 10 キャリアフィルム

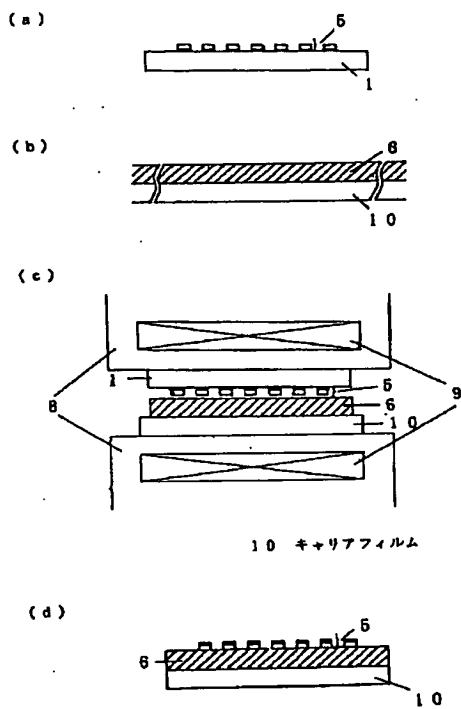
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 俊之
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.